



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0122310
(43) 공개일자 2013년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/22 (2006.01) C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/462 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0045544
(22) 출원일자 2012년04월30일
심사청구일자 2013년04월15일
기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거2동 산29
(72) 발명자
김일원
울산광역시 남구 삼산중로 83, 104동 702호 (달동, 달동현대1차아파트)
안창원
울산광역시 중구 평동3길 1, 102동 501호 (유곡동, 유곡푸르지오아파트)
(74) 대리인
특허법인 충정

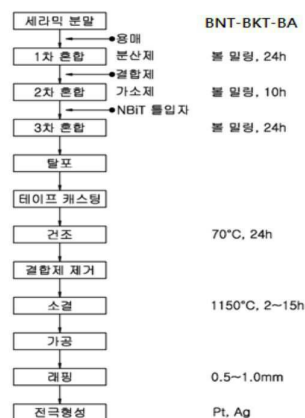
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법 및 그에 의해 제조된 무연 압전 세라믹스

(57) 요약

본 발명은 Reactive Tempalted Grain Growth (RTGG) 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법 및 그에 의해 제조된 무연 압전 세라믹스에 관한 것으로서, $(1-y)[(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-y\text{BiAlO}_3$ (BNT-BKT-BA ; $x=0 \sim 1.0$, $y=0 \sim 0.1$) 분말과 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBiT) 틀입자를 용매, 분산제, 가소제, 결합제와 볼밀링에 의해 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조하는 슬러리 제조단계; 제조된 상기 슬러리에서 물을 제거한 후, 볼밀링 중에 슬러리 내에 생긴 기포를 제거하고 점도를 높이기 위해 상기 슬러리를 진공펌프로 탈포(de-airing)하는 탈포단계; 탈포된 슬러리를 테이프 캐스터(tape caster)에 의해 그린시트(green sheet)로 제작하는 테이프 캐스팅 단계; 제조된 상기 그린시트를 건조하고 결합제를 제거하는 건조단계; 건조된 상기 그린시트를 압착하고 절단하여 일정한 두께를 지닌 BNT-BKT-BA 세라믹으로 만드는 가공단계; 가공된 상기 BNT-BKT-BA 세라믹을 소결하는 소결단계; 소결된 상기 BNT-BKT-BA 세라믹을 가공 단계에서보다 더 얇게 가공하여 마무리하는 래핑단계; 및 가공되어 마무리된 BNT-BKT-BA 세라믹의 양면에 전극을 형성하는 전극형성단계;로 이루어져, 전계 유도 변형 특성이 우수한 BNT-BKT-BA 세라믹을 얻을 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최강호

울산광역시 중구 시원길 71, 1층 (교동)

원성식

울산광역시 남구 중앙로47번길 7, 206동 205 (야음동)

석해진

울산광역시 중구 구교6길 6, 303호 (반구동, 이주아트빌)

채송아

울산광역시 남구 신정로68번길 20, 203호 (달동)

이순규

울산광역시 울주군 삼동면 삼동로 89

장기봉

울산광역시 울주군 삼동면 삼동로 89

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345096993

부처명 교육과학기술부

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 (지역혁신인력양성사업)Actuator와 MEMS용 무연계 압전소자 개발 연구(3차)

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

세라믹의 전계 유도 변형 특성을 향상 시킬 수 있도록 BNT-BKT-BA 분말과 NBiT 틀입자를 이용하여 Bi계 무연 압전 세라믹을 제조함에 있어, 상기 NBiT 틀입자를 중심으로 BNT-BKT-BA 세라믹 입자들이 일축성 결정방향을 가지도록 성장하여 난알정렬 되는 RTGG(Reactive Templated Grain Growth) 방법에 의해 무연 압전 세라믹을 제조하는 것을 특징으로 하는 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 RTGG 방법은,

BNT-BKT-BA 분말과 NBiT 틀입자를 용매, 분산제, 가소제, 결합제와 볼밀링에 의해 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조하는 슬러리 제조단계;

제조된 상기 슬러리에서 불을 제거한 후, 볼밀링 중에 슬러리 내에 생긴 기포를 제거하고 점도를 높이기 위해 상기 슬러리를 진공펌프로 탈포(de-airing)하는 탈포단계;

탈포된 슬러리를 테이프 캐스터(tape caster)에 의해 그린시트(green sheet)로 제작하는 테이프 캐스팅 단계;

제조된 상기 그린시트를 건조하고 결합제를 제거하는 건조단계;

건조된 상기 그린시트를 압착하고 절단하여 일정한 두께를 지닌 BNT-BKT-BA 세라믹으로 만드는 가공단계;

가공된 상기 BNT-BKT-BA 세라믹을 소결하는 소결단계;

소결된 상기 BNT-BKT-BA 세라믹을 가공 단계에서보다 더 얇게 가공하여 마무리하는 래핑단계; 및

가공되어 마무리된 BNT-BKT-BA 세라믹의 양면에 전극을 형성하는 전극형성단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 슬러리 제조단계는,

BNT-BKT-BA 분말과 용매 및 분산제를 1차 볼밀링에 의해 혼합하는 1차 혼합단계;

상기 1차 혼합단계에서 혼합된 분말과 결합제 및 가소제를 2차 볼밀링에 의해 혼합하는 2차 혼합단계; 및

2차 혼합단계에서 혼합된 분말과 NBiT 틀입자를 3차 볼밀링에 의해 혼합하는 3차 혼합단계;

로 세분되는 것을 특징으로 하는 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

1차 혼합단계에서 분산제를 BNT-BKT-BA 분말 대비 1wt% 혼합하고, 상기 BNT-BKT-BA 분말과 용매 및 분산제를 지르코니아볼과 함께 1:1:1의 부피비로 첨가하여 혼합하며, 2차 혼합단계에서 결합제를 BNT-BKT-BA 분말 대비 6wt% 첨가하고, 가소제를 BNT-BKT-BA 분말 대비 4.2wt% 첨가하는 것을 특징으로 하는 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 BNT-BKT-BA 분말은 $(1-y)[(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-y\text{BiAlO}_3$ ($x=0 \sim 1.0$, $y=0 \sim 0.1$)의 화합물 조성을 갖고, 상기 NBiT 틀입자는 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 의 화합물 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 RTGG 방법에 의한

무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 BNT-BKT-BA 분말과 NBiT 틀입자는 Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , K_2CO_3 , Al_2O_3 을 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 NBiT 틀입자는 BNT-BKT-BA 분말 대비 5~20wt% 첨가하는 것을 특징으로 하는 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스.

청구항 9

제8항에 있어서, RTGG 방법에 의해 제조된 무연 압전 세라믹스를 액추에이터의 압전 세라믹으로 사용하는 것을 특징으로 하는 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Reactive Templated Grain Growth(이하, RTGG라 함) 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법 및 그에 의해 제조된 무연 압전 세라믹스에 관한 것으로서, 상세히는 여러 가지의 금속산화물로 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BiAlO_3 (BNT-BKT-BA) 분말과 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{10}\text{O}_{15}$ (NBiT) 틀입자를 만들어 결합제 및 가소제 등과 함께 혼합하고 소결하면, NBiT 틀입자를 중심으로 BNT-BKT-BA 세라믹 입자들이 RTGG 방법으로 성장하여 만들어지는 무연 압전 세라믹스의 제조방법에 관한 것이고, 이와 같은 방법으로 제조된 BNT-BKT-BA 세라믹스는 전계 유도 변형특성 등이 우수한 무연 압전 세라믹이 된다.

배경기술

[0002] 압전 세라믹스는 초음파 기기, 영상기기, 음향기기, 통신기기, 센서 등의 광범위한 분야에 이용되는 초음파 진동자, 전자기계 트랜스듀서(transducer), 액추에이터(actuator) 부품들의 재료로 널리 사용되고 있다.

[0003] 이와 같은 압전 세라믹스의 재료로 지금까지는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (이하, PZT) 계열의 재료가 높은 압전 특성으로 인해 대부분의 압전부품 재료로 활용되고 있다. 그러나 납(Pb)은 독성이 강한 물질이고, 소결과정에서 휘발성이 강해 심각한 환경오염을 일으키고 있다.

[0004] 환경오염은 이미 오래전부터 큰 문제점으로 인식되고 있었으며 그 일례로 미국의 캘리포니아 주에서는 1986년부터 약 800종의 유해물질, 그 중에서도 납(Pb) 사용을 300ppm 이하로 규제하는 Proposition 65를 제정하여 실행하고 있다. 2003년 2월 EU(European Union)에서 발표한 전자산업에 관한 규제 사항 중 하나인 위험물질 사용에 관한 지침(Restriction of Hazardous Substance, RoHS)에 의하면, 2006년 7월부터 전기전자 제품에 위험 물질인 납(Pb)을 포함한 중금속 물질(카드뮴, 수은, 6가 크롬, 브롬계 난연제)의 사용을 금지한다는 내용을 발표하였다.

[0005] 또한, 가전제품과 관련하여서는 대표적으로 유럽위원회 환경총국에 의한 WEEE지령(Directive on Waste Electric Equipment, 폐 전기전자기기 지령)이 있다. WEEE지령이란, 간단하게 말하면 유해물질을 분별회수하고 재활용한다는 것이다.

[0006] 비록 전자세라믹 부품에 함유된 납(Pb)은 예외 사항으로 두었지만 대체 가능한 물질이 개발되면 전자세라믹 부

품에서도 납(Pb)의 사용을 금지한다는 조항이 있다. 이와 같이 납(Pb)이 환경에 미치는 영향 때문에 무연 압전 세라믹스 재료에 대한 개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

[0007] 그런데, 종래 납(Pb)을 포함하지 않는 무연 압전 세라믹스는 대표적으로 비스무스 계열의 BNT-BKT-BA 세라믹스가 있으며, 상기 BNT-BKT-BA 세라믹스는 보통 Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , K_2CO_3 , Al_2O_3 분말을 원료로 하여 고상 반응법 [Solid State Reaction(SSR)]이라고 하는 산화물 혼합법으로 제조하여 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BiAlO_3 의 조성식을 갖게 되며, 구체적인 제조방법에 대해서는 후술하기로 한다.

[0008] 이와 같이 고상반응법[Solid State Reaction(SSR)]에 의해 제조되는 비스무스 계열의 BNT-BKT-BA 세라믹스는 전형적인 페로브스카이트 구조를 형성하며 무질서한 다결정상을 보이고 있고, 그다지 높지 않은 전계 유도 변형 특성과 6kV/mm 이상의 높은 작동 전계를 보여주는 등으로 인해 고 변위 특성을 지녀야 하는 액추에이터와 같은 분야에 적용하는 압전 세라믹으로 사용하기에는 미흡한 점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0899846호
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1072136호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 고상 반응법[Solid State Reaction(SSR)]에 의해 제조되는 비스무스 계열의 무연 세라믹스는 낮은 전계 유도 변형 특성과 6kV/mm 이상의 높은 작동 전계를 가진다. 상기 단점을 해결하기 위해서 RTGG(Reactive Templated Grain Growth) 방법을 이용하여 일축성 결정방향을 가지는 세라믹을 제조함으로써 전계 유도 변형 특성을 향상시키고 작동 전계를 감소시키는 것이 본 발명의 목적이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법은, 세라믹의 전계 유도 변형 특성을 향상시킬 수 있도록 BNT-BKT-BA 분말과 NBiT 틀입자를 이용하여 Bi계 무연 압전 세라믹을 제조함에 있어, 상기 NBiT 틀입자를 중심으로 BNT-BKT-BA 세라믹 입자들이 일축성 결정방향을 가지도록 성장하여 난알정렬 되는 RTGG(Reactive Templated Grain Growth) 방법에 의해 무연 압전 세라믹을 제조하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0012] 또, 상기 RTGG 방법은, BNT-BKT-BA 분말과 NBiT 틀입자를 용매, 분산제, 가소제, 결합제와 볼밀링에 의해 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조하는 슬러리 제조단계; 제조된 상기 슬러리에서 볼을 제거한 후, 볼밀링 중에 슬러리 내에 생긴 기포를 제거하고 점도를 높이기 위해 상기 슬러리를 진공펌프로 탈포(de-airing)하는 탈포단계; 탈포된 슬러리를 테이프 캐스터(tape caster)에 의해 그린시트(green sheet)로 제작하는 테이프 캐스팅 단계; 제조된 상기 그린시트를 건조하고 결합제를 제거하는 건조단계; 건조된 상기 그린시트를 압착하고 절단하여 일정한 두께를 지닌 BNT-BKT-BA 세라믹으로 만드는 가공단계; 가공된 상기 BNT-BKT-BA 세라믹을 소결하는 소결단계; 소결된 상기 BNT-BKT-BA 세라믹을 가공 단계에서보다 더 얇게 가공하여 마무리하는 래핑단계; 및 가공되어 마무리된 BNT-BKT-BA 세라믹의 양면에 전극을 형성하는 전극형성단계;를 포함하는 것이 바람직하다.

[0013] 또, 상기 슬러리 제조단계는, BNT-BKT-BA 분말과 용매 및 분산제를 1차 볼밀링에 의해 혼합하는 1차 혼합단계; 상기 1차 혼합단계에서 혼합된 분말과 결합제 및 가소제를 2차 볼밀링에 의해 혼합하는 2차 혼합단계; 및 2차 혼합단계에서 혼합된 분말과 NBiT 틀입자를 3차 볼밀링에 의해 혼합하는 3차 혼합단계;로 세분되는 것이 바람직하다.

[0014] 또, 1차 혼합단계에서 분산제를 BNT-BKT-BA 분말 대비 1wt% 혼합하고, 상기 BNT-BKT-BA 분말과 용매 및 분산제를 지르코니아볼과 함께 1:1:1의 부피비로 첨가하여 혼합하며, 2차 혼합단계에서 결합제를 BNT-BKT-BA 분말 대비 6wt% 첨가하고, 가소제를 BNT-BKT-BA 분말 대비 4.2wt% 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0015] 또, 상기 BNT-BKT-BA 분말은 $(1-y)[(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-y\text{BiAlO}_3$ ($x=0\sim 1.0$, $y=0\sim 0.1$)의 화합물 조성을 갖고, 상기 NBiT 틀입자는 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 의 화합물 조성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0016] 또, 상기 BNT-BKT-BA 분말과 NBiT 틀입자는 Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , K_2CO_3 , Al_2O_3 을 혼합하여 제조하며, 상기 NBiT 틀입자는 BNT-BKT-BA 분말 대비 5~20 wt% 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0017] 또, 본 발명의 RTGG 방법에 의해 제조된 무연 압전 세라믹을 사용하되 액추에이터 분야의 압전 세라믹에 적용하여 사용하는 것을 다른 특징으로 하고 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 RTGG 방법에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법 및 그에 의해 제조된 무연 압전 세라믹스에 의하면, 전계 유도 변형을 특성이 우수한 $(1-y)[(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-y\text{BiAlO}_3$ ($x=0.22, y=0.015$) 조성의 BNT-BKT-BA 분말을 선택하고 NBiT 틀입자를 상기 분말 대비 15wt%를 첨가하여 본 발명의 RTGG 방법으로 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹의 입자 배향도는 90% 이상이었다.
- [0019] 또한, 본 발명의 RTGG 방법으로 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹의 난알은 종래 SSR(Solid State Reaction) 방법으로 제작한 세라믹의 난알보다 약 10배 이상 큰 판상 모양으로 정렬되었으며, 이와 같은 난알의 크기 효과 때문에 난알경계면 효과가 감소하여 작동 전계가 감소하고, [100] 방향으로 우선 정렬된 본 발명의 RTGG 시편은 높은 전계 유도 변형 특성을 나타내었다. 이러한 본 발명의 RTGG 방법에 의해 제조된 BNT-BKT-BA 세라믹 시편의 전계 유도 변형을, 작동 전계와 normalized strain($S_{\max}/E_{\max}$) 측정값은 각각 0.43%, 35kV/cm, 1230pm/V이었다. 120℃까지 온도를 증가시키면서 전계 유도 변형 특성을 측정한 결과 상온에서의 변형특성과 비교하여 약 20% 특성이 감소하였지만, 높은 전계 유도 변형 수치를 유지하였다.
- [0020] 이상의 결과로부터 본 발명의 RTGG 방법으로 제조한 $(1-y)[(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-y\text{BiAlO}_3$ ($x=0.22, y=0.015$) 조성의 BNT-BKT-BA 세라믹은 BNT계 세라믹들과 비교하여 상대적으로 우수한 전계 유도 변형율을 나타내었고, 본 발명의 RTGG 방법에 의한 입자 배향기술은 전계 유도 변형특성을 향상시키는데 효과적인임을 알 수 있었다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 RTGG 방법으로 제조되는 BNT-BKT-BA 세라믹은 앞으로 PZT를 대체할 무연계 압전 소재로서의 가능성과, 우수한 압전 특성에 따라 무연계 압전 세라믹 액추에이터 등의 응용이 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 RTGG 방법에 의한 BNT-BKT-BA 세라믹의 무연 압전 세라믹스의 제조 공정도
- 도 2는 본 발명의 RTGG 방법에 의해 난알 정렬된 BNT-BKT-BA 세라믹의 결합제 제거 시간과 온도 조건 그래프
- 도 3은 본 발명의 RTGG 방법에 의해 성장된 BNT-BKT-BA 세라믹의 입자 형태를 나타내는 모식도
- 도 4는 종래 SSR 방법에 의한 BNT-BKT-BA 세라믹의 제조 공정도
- 도 5는 종래 SSR 방법에 의한 BNT-BKT-BA 세라믹의 소결시간과 온도 조건 그래프
- 도 6은 본 발명의 RTGG 방법에 사용되는 NBiT 틀입자를 제조하는 과정을 나타내는 모식도
- 도 7은 본 발명의 RTGG 방법에 사용되는 NBiT 틀입자의 (a) XRD patterns, (b) FE-SEM 사진
- 도 8는 종래 SSR 방법과 본 발명의 RTGG 방법으로 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹의 소결 시간에 따른 XRD 패턴 그래프
- 도 9은 본 발명의 RTGG 방법으로 제작 한 BNT-BKT-BA 세라믹의 소결 시간에 따른 입자 배향도 F의 그래프
- 도 10은 종래 SSR 방법과 본 발명의 RTGG 방법으로 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹의 미세구조 비교사진
- 도 11는 종래 SSR 방법과 본 발명의 RTGG 방법으로 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹의 전계 유도 변형 특성 그래프
- 도 12는 본 발명의 RTGG 방법으로 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹의 온도변화에 따른 전계 유도 변형 특성 그래프
- 도 13은 본 발명의 RTGG 방법으로 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹의 온도에 따른 normalized strain($S_{\max}/E_{\max}$)과

Hysteresis ratio(%) 그래프

도 14은 전계 유도 변형 곡선에서의 Hysteresis ratio(%) 그래프

도 15은 본 발명의 BNT-BKT-BA 세라믹과 종래 BNT계 조성의 세라믹의 전계 유도 변형 특성 비교 그래프

도 16는 본 발명의 BNT-BKT-BA 세라믹과 종래 Pb계 조성의 세라믹의 전계 유도 변형 특성 비교 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명에 따른 RTGG에 의한 무연 압전 세라믹스의 제조방법 및 그에 의해 제조된 무연 압전 세라믹스의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.
- [0024] 본 발명은 무연계 압전 소재인 $(1-y)[(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBi_{0.5}K_{0.5}TiO_3]-yBiAlO_3$ 세라믹을 K, BA 치환량에 따라 일반적인 제조방법으로 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹의 선행연구 결과를 바탕으로 $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_{15}(NBiT)$ 틀입자를 제조하여 BNT-BKT-BA 분말과 함께 Reactive Templated Grain Growth(RTGG) 방법으로 BNT-BKT-BA 세라믹을 제작하고, 이렇게 본 발명의 RTGG 방법에 의해 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹 시편과, 종래 일반적인 고상반응법(Solid State Reaction(이하, SSR라 함)) 방법으로 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹 시편의 물리적 특성을 조사하여 비교하였다.
- [0025] 따라서, 이하에서는 본 발명의 RTGG 방법에 의해 BNT-BKT-BA 세라믹을 제조하는 방법과 종래 일반적인 SSR 방법에 의해 BNT-BKT-BA 세라믹을 제조하는 방법을 차례로 설명하고, 상기 RTGG와 SSR 방법에 의해 제작한 BNT-BKT-BA 세라믹 시편의 물리적 특성을 조사하여 서로 비교하도록 한다.
- [0026] **1. RTGG 방법에 의한 BNT-BKT-BA 세라믹의 제조**
- [0027] 기본적으로 본 발명의 RTGG 방법으로 BNT-BKT-BA 세라믹을 제조하기 위해, 판상형 또는 주상형 NBiT 틀입자와 BNT-BKT-BA 분말을 분산제, 가소제, 결합제, 용매와 혼합하여 점도가 있는 슬러리(slurry)를 먼저 제조한다. 제조된 슬러리 속의 입자들은 무질서한 상태로 존재하며, 상기 슬러리는 테이프 캐스팅의 닥터 블레이드 법에 의한 칼날(blade)을 통과하면서 NBiT 틀입자와 같이 이방성이 큰 입자들은 한쪽 방향으로 힘을 받아 놓게 된다. 이렇게 형성된 입자들을 1150℃에서 2~15시간 동안 열처리하면, 종자(seed)에 단결정이 성장하는 것처럼 NBiT 틀입자를 중심으로 입자들이 도 3에서와 같이 RTGG 방법으로 성장하여 BNT-BKT-BA 세라믹을 완성하게 된다. 이와 같이 RTGG 방법에 의한 BNT-BKT-BA 세라믹의 제조방법을 기본적으로 설명하였으나 이하에서 더욱 상세하게 설명하도록 한다.
- [0028] $1-1)Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_{15}(NBiT)$ 틀입자(template)의 제조
- [0029] 우선, 본 발명의 RTGG 방법으로 BNT-BKT-BA 세라믹을 제조하기 위해서는 상기 RTGG 공정에서 결정 배향용으로 사용할 $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_{15}(NBiT)$ 틀입자(template)를 다음과 같은 용융염(molten salt)법으로 제조한다.
- [0030] $9Bi_2O_3 + Na_2CO_3 + 16TiO_2 \rightarrow 4(Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_{15})(NBiT)$
- [0031] NBiT 틀입자는 도 6을 참조하여 상기 화학식에서와 같이 9몰의 Bi_2O_3 와 1몰의 Na_2CO_3 , 16몰의 TiO_2 를 평량하여 혼합된 산화물 분말을 8시간 볼밀링을 진행한 후, 1:1의 무게비로 NaCl을 첨가하고 8시간 동안 볼밀링을 더 진행하여 잘 혼합시킨 다음에, 알루미늄이나 도가니에 넣고 1100℃에서 4시간 동안 열처리하여 NBiT 틀입자를 생성하였다.
- [0032] 상기 NBiT 틀입자는 열처리 과정 동안 용융된 NaCl 속에서 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 와 TiO_2 가 결합하여 $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_{15}$ 화합물이 형성된다. 열처리가 끝난 후 NBiT 틀입자는 NaCl 덩어리 사이에 박혀있는 상태를 유지하기 때문에 80℃ 증류수를 이용하여 장시간 NaCl을 녹여 내면 침전된 NBiT 틀입자를 얻을 수 있다.
- [0033] 그러나, NBiT 틀입자에도 NaCl이 남아있기 때문에 이런 과정을 약 20회 이상 반복하게 되면 NaCl이 거의 제거되

는데 AgNO_3 시약을 사용하여 NaCl 의 잔류여부를 확인하였다. 이렇게 제조한 NBiT 틀입자는 FE-SEM 측정으로부터 그 크기는 10mm, 두께는 0.5mm로 측정되었다.

[0034] 다음에, 도 1 및 도 4에 도시한 바와 같이, 본 발명의 RTGG 방법과 종래 일반적인 SSR 방법에 의해 BNT-BKT-BA 세라믹을 제조하는 방법으로 구분하여 설명한다.

[0035] 1-2)본 발명의 RTGG 방법에 의한 BNT-BKT-BA 세라믹의 제조(도 1)

[0036] 본 발명의 RTGG 방법으로 BNT-BKT-BA 세라믹을 제조하기 위해 도 1과 같은 공정으로 $(1-y)[(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-y\text{BiAlO}_3$ ($x=0.22$, $y=0.015$) (이하, BNT-BKT-BA-0.22/0.015)분말과 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBiT) 틀입자를 용매, 분산제, 가소제 및 결합제와 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조하였다(슬러리 제조단계).

[0037] BNT-BKT-BA-0.22/0.015 분말을 제조하기 위하여 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 원료분말을 조성비에 따라 전자저울을 이용하여 10^{-3}g 까지 평량한 후, 에틸알코올과 지르코니아볼을 부피비 1:2:3으로 혼합하고, BNT-BKT-BA-0.22/0.015 혼합물을 세척된 폴리에틸렌 용기에 넣고 24시간 동안 1차 볼밀링을 실시하였다.

[0038] 1차 볼밀링이 끝난 후 분말 속에 포함된 메틸알코올을 휘발시키기 위하여 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 혼합물을 전기오븐에 넣어 100°C 에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 알루미늄 유발(乳鉢)로 분쇄하여 알루미늄 도가니에 넣고 800°C 에서 2시간 동안 하소하였다.

[0039] 하소가 끝난 분말을 유발로 재분쇄한 후 1차 볼밀링과 같은 조건으로 2차 볼밀링을 실시한 후 건조시켜 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 분말을 완성한다.

[0040] 건조가 끝난 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 분말을 잘 분쇄하여 NBiT 틀입자를 상기 분말 대비 15wt% 첨가한 슬러리(slurry)를 제조하는데, 이 과정에서 용매로는 methyl ethyl keton과 ethyl alcohol을 부피비 6:4로 섞은 혼합용매를 사용하였고, ceraperse111 분산제를 상기 분말 대비 1wt% 혼합하였다. 분말과 용매, 분산제를 전자저울로 10^{-3}g 까지 평량한 후 폴리에틸렌 용기에 지르코니아볼과 함께 1:1:1의 부피비로 첨가하여 24시간 동안 1차 볼밀링을 실시하였다.

[0041] Polyvinyl butyal(PVB98) 결합제를 상기 분말 대비 6wt%와 dibutyl phthalate 가소제를 상기 분말 대비로 4.2wt% 첨가하여 10시간 동안 2차 볼밀링을 실시한 후 NBiT 틀입자를 상기한 바와 같이 첨가하여 24시간 동안 3차 볼밀링을 진행하였다.

[0042] 이와 같이 제조된 슬러리에서 볼을 제거한 후 볼밀링 중 슬러리 내에 생긴 기포를 제거하고 점도를 높이기 위해 진공펌프로 탈포(de-airing)하였다(탈포 단계).

[0043] 이렇게 탈포된 슬러리를 도 3에 도시한 바와 같이, 테이프 캐스터(tape caster)를 사용하여 SiO_2 가 코팅된 폴리에틸렌 필름(substrate) 위에 닥터 블레이드(doctor blade) 방법에 의해 칼날(blade) 아래로 슬러리를 20~40 cm/min의 속도로 이동시키면서 100~150 μm 두께의 그린시트(green sheet)를 제작하였다(테이프 캐스팅 단계).

[0044] 제조된 그린시트는 항온조를 사용하여 24시간 건조하면서 결합제를 제거하였고(건조단계), 가이드 홀(guide hole)을 이용하여 45°C 에서 300kgf/cm²로 5분 동안 압착한 후, 10×10mm²로 절단하여 두께 3.5mm(35층)의 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹 시편을 제조하였다(가공단계).

[0045] 이와 같이 제조된 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹 시편을 300~400 $^\circ\text{C}$ 에서 56시간 동안 열처리하여 유기용매를 제거한 후 1150 $^\circ\text{C}$ 에서 2~15시간 동안 소결하였다(소결단계).

[0046] 도 2는 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 적층 세라믹 시편을 상기 소결단계의 300~400 $^\circ\text{C}$ 에서 56시간 동안 열처리한 시간과 온도조건을 나타낸 그래프이다.

[0047] 이와 같이 제조된 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹 시편을 두께 0.5~1.0mm로 가공하고(래핑단계), 양면에 백금전극(또는 은전극)을 증착하여 전극을 형성한 후(전극형성단계), 전도성을 향상시키기 위해 500 $^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였다.

- [0048] 1-3)종래 일반적인 SSR 방법에 의한 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹의 제조(도 4)
- [0049] SSR 방법에 의한 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹은 도 4와 같은 공정으로 Na_2CO_3 (99%, Katayama chemicals), Bi_2O_3 (99.9%, High purity chemicals), TiO_2 (99.9%, High purity chemicals), K_2CO_3 (99.9%, Cerac), Al_2O_3 (99.9%, High purity chemicals) 분말을 원료로 하여 산화물 혼합법으로 제조하였다. 실험에 사용된 시편의 조성식은 다음과 같다.
- [0050] $(1-y)[(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-y\text{BiAlO}_3$ ($x=0.22$, $y=0.015$)
- [0051] 상기 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹의 조성비에 따라 전자저울을 이용하여 10^{-3}g 까지 평량한 후, 에틸알코올과 지르코니아볼을 부피비 1:2:3으로 혼합하고, 혼합된 분말을 세척된 폴리에틸렌 용기에 넣고 24시간 동안 1차 볼밀링을 실시하였다. 1차 볼밀링이 끝난 후 분말 속에 포함된 에틸알코올을 휘발시키기 위해서 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 혼합 분말을 전기오븐에 넣어 100°C 에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 알루미늄 유발로 분쇄하여 알루미늄 도가니에 넣고 800°C 에서 2시간 동안 하소하였다.
- [0052] 하소가 끝난 분말을 유발로 재분쇄한 후 1차 볼밀링과 같은 조건으로 2차 볼밀링과 건조를 하였다. 건조가 끝난 분말을 잘 분쇄한 후 성형하기 위하여 10% polyvinylalcohol(PVA) 용액을 결합제로 4wt% 혼합하여 유발로 고무 섞어준 후, 80mesh(0.180mm) 이하의 입자로 분류하여 직경 16mm의 금형 틀에 1.0g씩 채우고 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 인가하여 성형하였다.
- [0053] 성형된 시편은 결합제를 휘발시키기 위해서 550°C 에서 1시간 열처리 후 1150°C 에서 2시간 동안 소결하였다. 소결 후 시편들의 전기적인 특성을 조사하기 위하여 두께 0.5~1.0mm로 가공하고, 양면에 dc 스퍼터링을 이용하여 백금 전극을 증착한 후 전도성을 향상시키기 위하여 500°C 에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다.
- [0054] 상기한 일반적인 SSR 방법으로 제조한 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹은 Tetragonal 상을 가지게 되며, 전계 유도 변형율, normalized strain ($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) 값은 각각 0.2%, 400pm/V이었다.

[0055] **2.BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹의 결정구조 및 미세구조 관찰**

- [0056] 종래 일반적인 SSR 방법으로 제조된 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹과 본 발명의 RTGG 방법으로 낱알 정렬된 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹의 결정구조 및 상 분석은 X-선 회절 장치(X-ray Diffraction, XRD, RIGAKU D-3C)를 사용하여 조사하였다. 소결온도와 조성변화에 따른 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹의 미세구조는 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JEOL JSM-820)을 사용하여 측정하였다.

[0057] **2-1)RTGG 방법으로 제조한 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹의 입자배향도 F**

- [0058] RTGG 방법으로 제조한 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹의 입자 배향도(orientation factor)를 조사하기 위하여 그린시트(green sheet) 면에 평행한 방향으로 절단한 시편의 X-선 회절 실험을 하였다. SSR 세라믹 시편의 XRD 측정결과로부터 SSR 세라믹 시편의 XRD 피크 세기를 $\Sigma I_0(hkl)$ 라 하고, 각 피크 세기의 합을 $\Sigma I(hkl)$ 라 하며, 피크들의 세기의 합을 $\Sigma I(h00)$ 라 하면, 그들의 비 P_0 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$P_0 = \left\{ \frac{\sum I_0(h00)}{\sum I_0(hkl)} \right\}_{non-textured} \quad (1)$$

[0059]

- [0060] 같은 방법으로 RTGG 세라믹 시편의 회절피크 세기로부터 SSR 세라믹 시편의 경우와 같이 $\Sigma I(h00)$ 및 $\Sigma I(hkl)$ 를 이용하여 P를 구할 수 있다.

$$P = \left\{ \frac{\sum I(h00)}{\sum I(hkl)} \right\}_{textured} \quad (2)$$

P_0 와 P 로부터 입자배향도 F 는 다음과 같이 정의된다.

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \times 100 \quad [\%] \quad (3)$$

P 의 값은 배향비율에 따라서 0에서부터 1까지 변하고, $P=P_0$ 이면 배향은 방향성이 없으며, $P=1$ 이면 완전히 배향된 것을 의미한다.

2-2)전계 유도 변형 측정

계 유도 변형은 linear variable differential transducer(LVDT)를 이용하여 측정하였다. 함수발생기를 이용하여 삼각파를 발생시켜서 고전압공급기에 입력하여 증폭시킨 전압을 시편에 인가시킨다. 시편은 $1 \times 1 \times 3\text{mm}$ 의 막대형태로 가공하였으며 $1 \times 1\text{mm}$ 면에 전극을 증착하고 길이방향으로 전기장을 인가하였다. 전계 유도 변형 값은 LVDT에서 발생하는 차동전압 신호를 증폭기로 증폭시킨 후 디지털 오실로스코프를 이용하여 측정하였다.

2-3) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBiT) 틀입자의 상 분석 및 미세구조

도 8은 용융염 법으로 제조한 NBiT 틀입자(template)의 XRD 패턴 및 미세구조를 각각 나타낸 것이다. 도 7-(a)의 XRD peak에서 JCPDS 카드 No. 74-1317로부터 NBiT 틀입자가 Bi 층상구조를 형성하고 있음을 확인하였다. 도 7-(b)는 NBiT 틀입자의 미세구조를 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JEOL JSM-820)을 이용하여 관찰한 것이다. 도면에서 NBiT 틀입자들이 잘 형성되어 있음을 보여주고 있으며 틀입자 1개는 길이 약 $10\mu\text{m}$ 이고, 두께 $0.5\mu\text{m}$ 이었다.

2-4)SSR와 RTGG 방법으로 제작한 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹의 물성비교

1) 소결 시간에 따른 상 분석

도 8은 종래 일반적인 방법으로 제조한 SSR BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹 시편과 본 발명의 RTGG 방법으로 제조한 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹 시편의 소결 온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편의 피크들은 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 페로브스카이트 구조를 나타내고 있으며 이차상은 존재하지 않았다.

종래 SSR 세라믹 시편의 경우 전형적인 페로브스카이트 구조를 형성하며 무질서한 다결정상을 나타내고 있으나, 본 발명의 세라믹 시편은 a-축 방향인 (100), (200) 피크의 세기가 (101), (111), (211) 피크의 세기보다 상대적으로 크게 나타났다. 그러므로 NBiT 틀입자를 사용하여 RTGG 방법으로 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹을 제조하면 그리시트 면 방향(적층방향)인 $\langle 001 \rangle_{\text{PC}}$ (PC = Pseude-Cubic) 방향으로 입자를 배향시킬 수 있다. 도 9의 그래프는 소결시간에 따른 RTGG 시편들의 입자배향도 (Orientation factor, F)를 나타낸 것이다. 각 시편의 XRD 피크 세기로부터 상기의 식 (1), (2), (3)을 이용하여 계산한 결과 10시간 소결한 본 발명의 BNKT-BA 세라믹 시편의 입자 배향도가 93.1% 로 가장 우수한 입자 배향도를 나타내었다.

2) 미세구조

도 10은 종래 SSR와 본 발명의 RTGG 세라믹 시편의 표면 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 측정한 사진이다. 종래 SSR 세라믹 시편의 낱알은 약 $1\mu\text{m}$ 크기의 직육면체 모양을 이루고 있으나 NBiT 틀입자를 이용하여 본 발명의 RTGG 방법으로 제조된 세라믹 시편은 약 $1\mu\text{m}$ 크기의 작은 직육면체 모양의 낱알과 $10\mu\text{m}$ 이상의 거대한 평판 모양 낱알이 공존하고 있다. 작은 직육면체 모양의 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 낱알들은 NBiT 틀입자와 반응하지 못하

고 남아있는 것으로 일반적인 방법으로 제조된 종래 SSR 세라믹 시편의 낱알 모양과 같았다.

- [0075] 그러나 거대한 평판 모양의 낱알들은 NBiT 틀입자와 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 분말, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , Al_2O_3 분말들이 반응하여 평판 모양의 BNKT-BA 낱알들을 형성하게 되고, 이렇게 형성된 평판 모양의 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 입자는 종자결정(seed crystal) 역할을 하게 되어 주위에 분포되어 있는 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 분말들과 반응하면서 더욱 큰 낱알을 형성하게 된 것이다.
- [0076] 테이프 캐스팅 방법으로 그린시트를 제조할 때 슬러리에 포함되어 있는 평판 형태인 NBiT 틀입자가 블레이드(blade) 틸을 통과할 때 층밀기 힘(shear stress)을 받아서 그린시트 면과 평행하게 눕게 되고, 소결 과정에서 NBiT 틀입자 주위에 있던 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 입자와 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , Al_2O_3 입자들과 반응하여 평판 모양을 유지하면서 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 낱알로 합성된다.
- [0077] 결국 평판형태의 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 낱알들이 그린시트 면과 나란하게 누운 상태로 정렬되게 된다. RTGG 세라믹 시편에 나타나는 거대한 낱알 크기는 길이가 약 $5\sim 10\mu\text{m}$ 이고, 두께가 약 $2\sim 2.5\mu\text{m}$ 이며, NBiT 틀입자의 크기와 비교하면 두께가 약 4~5배 정도 크게 성장하였음을 알 수 있다.
- [0078] 3) 전계 유도 변형 특성
- [0079] 도 11은 종래 SSR 세라믹 시편과 10시간 소결한 본 발명의 RTGG 세라믹 시편의 전계 유도 변형(electric field induced strain)을 측정한 것이다. 그림에서 인가된 전기장의 최대 지점에서 전기장에 대한 전계 유도 변형의 비($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$)를 계산하여 역압전 계수 (d_{33}^*)를 구하였다. 본 발명의 RTGG 방법으로 제조된 BNKT-BA 세라믹 시편은 종래 SSR 방법으로 제조된 세라믹 시편과 비교하여 높은 전계 유도 변형 특성을 나타내었다.
- [0080] 종래 SSR 세라믹 시편의 경우 50kV/cm 의 전기장을 인가하였을 때 약 0.2%의 전계 유도 변형 특성을 나타내었다. 또한 본 발명의 RTGG 방법으로 제조한 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹 시편의 전계 유도 변형 값은 정렬되지 않은 세라믹 종래 SSR 세라믹 시편에 비해 높은 전계 유도 변형 특성을 나타내며, 35kV/cm 의 전기장을 인가하였을 때 본 발명의 RTGG 세라믹 시편의 전계 유도 변형 값은 0.43%이었으며, Normalized strain($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) 값은 1230 pm/V 이었다.
- [0081] 상기 Normalized strain는 압전 세라믹을 액츄에이터로 응용할 때 직접적인 연관이 있는 특성 인자로서 normalized strain이 높을수록 고 변위용 액츄에이터를 제작할 수 있다. 본 발명의 RTGG 세라믹 시편의 압전 변형특성 곡선을 hard PZT의 압전 변형곡선과 비교해 보면, normalized strain은 크지만 전기장을 증가시킬 때와 감소시킬 때 변형곡선에 이력이 발생한다. 그러므로 선형적인 변위를 요구하는 압전 액츄에이터에 응용하기 어렵고, 압전 밸브, 압전 센서 등에 응용 가능성이 있다.
- [0082] 도 12는 온도에 변화에 따른 전계 유도 변형 특성곡선을 나타낸 것이다. $30\sim 120^\circ\text{C}$ 의 범위에서 측정하였으며, 90°C 이상의 온도에서 전계 유도 변형율이 점차 감소하였다. 도 13은 온도를 증가시키면서 시편의 normalized strain($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$)과 이력비율[Hysteresis ratio(%)]을 나타내었다. 이력비율[Hysteresis ratio(%)]은 도 14에서와 같이 계산할 수 있다. 상온에서 1230 pm/V 의 높은 normalized strain 값을 가지며, 120°C 까지 온도를 증가시키면서 전계 유도 변형 특성을 측정한 결과 상온에서의 변형특성과 비교하여 약 20% 감소하였지만, 높은 압전계수 수치를 유지하였다.
- [0083] 본 발명의 RTGG 방법으로 제조된 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹의 높은 normalized strain 값 1230 pm/V 은 다른 연구자들에 의해 발표된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 계 압전 세라믹 조성들과 비교하여 가장 높은 값이다.
- [0084] 한편, 도 15의 본 발명의 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹과 종래 BNT계 조성의 세라믹의 전계 유도 변형 특성 비교 그래프 및 도 16의 본 발명의 BBNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹과 종래 PZT계 조성의 세라믹의 전계 유도 변형 특성 비교 그래프를 통해 알 수 있는 바와 같이, 종래 비스무스(Bi)를 포함하는 압전 세라믹이나 납(Pb)을 포함하는 압전 세라믹보다 본 발명의 RTGG 방법에 의해 제조된 무연 압전 세라믹의 전계 유도 변형 특성이 훨씬 우수함을 잘 알 수 있다.
- [0085] 다음의 표 1은 이 실험에서 본 발명의 RTGG 방법으로 제조된 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹과 다른 연구자들에 의해 연구된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 계 세라믹의 normalized strain($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) 값을 비교하여 정리한 것이다.

표 1

BNT-based Materials	Normalized Strain $d_{33}^* = S_{\max}/E_{\max}$ (pm/V)
BNT-BKT-BA-0.22/0.015	1230
by RTGG method	
BNT-BKT-BA-0.22/0.015	592
BNT-BKT-BA-0.22/0.025	533
BNT-BKT-BA-0.22/0.035	508
BNT-ST	488
KNN-BNT-BT	560
BNT-BT-KNN2	567
BNT-Ba(Al,Nb)O ₃	533
BNT-NN	259
BNT-KN	498
BNT-BT	240

[0086]

[0087]

NBiT 틀입자를 이용하여 본 발명의 RTGG 방법으로 제조된 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 세라믹은 그린시트 면과 수직 한 방향인 <001>_{pc} 방향으로 정렬된다. 적층형 압전 세라믹 액츄에이터를 제조할 경우 그린시트 면에 전극을 증착하여 전기장을 인가하기 때문에 전기장 인가 방향이 <001>_{pc} 방향이 된다. 그러므로 NBiT 틀입자를 이용하여 본 발명의 RTGG 방법으로 BNT-BKT-BA-0.22/0.015 적층 세라믹 액츄에이터를 제조하면 고 변위 특성을 가진 무연 세라믹 액츄에이터를 개발할 수 있으며, 이 장치는 현재 상용되고 있는 PZT계 압전 세라믹 액츄에이터를 대체할 수 있는 가능성이 높다.

[0088]

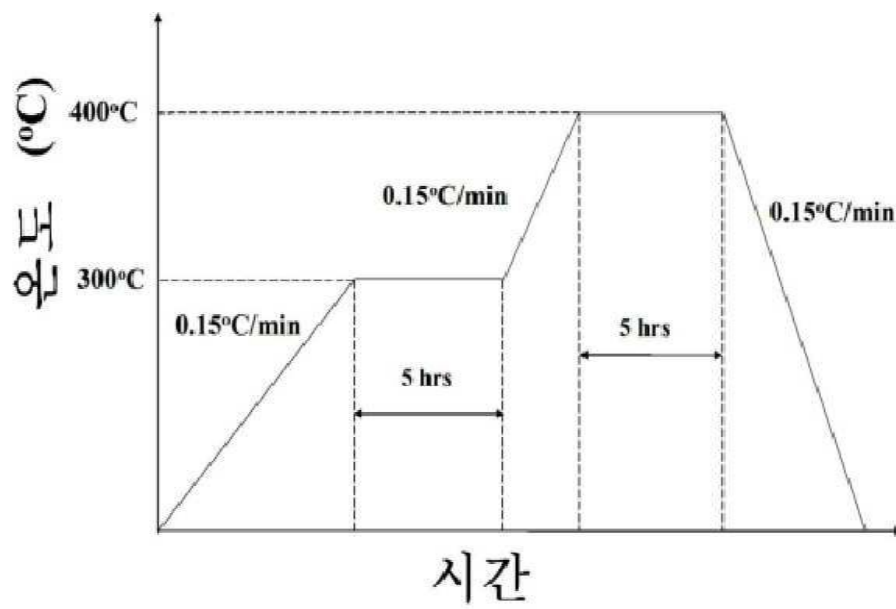
이상과 같이 본 발명에 따른 비스무스(Bi)계 무연 압전 세라믹스 조성물에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

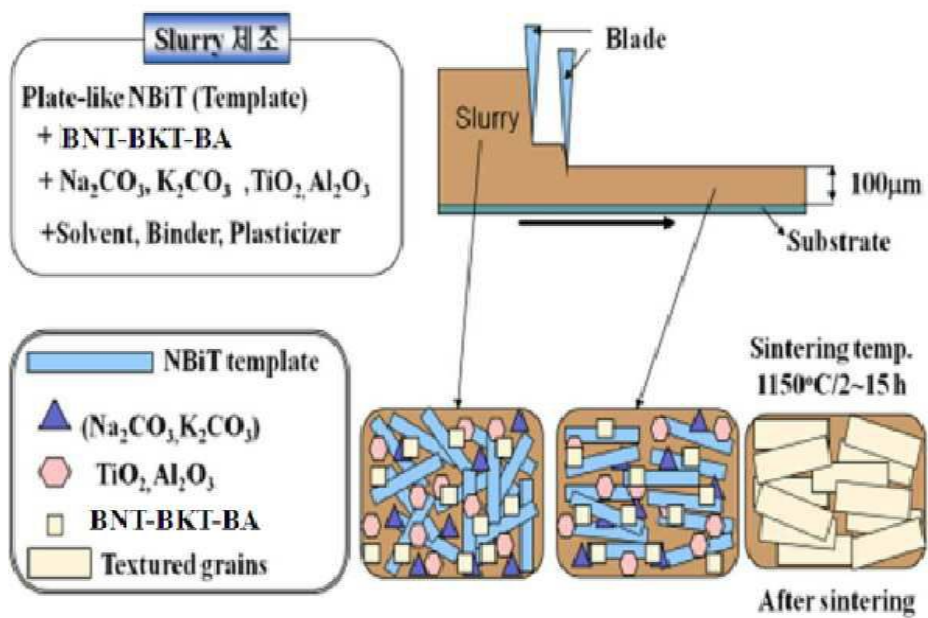
도면1



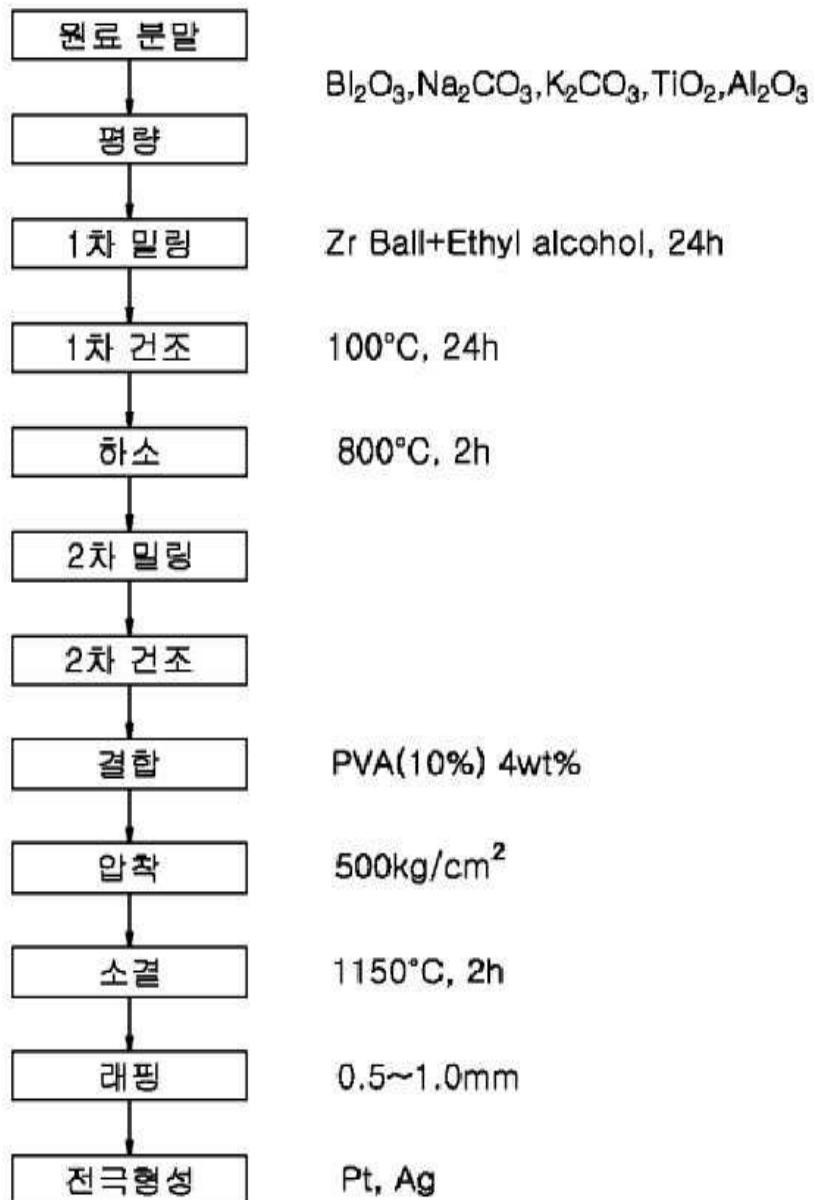
도면2



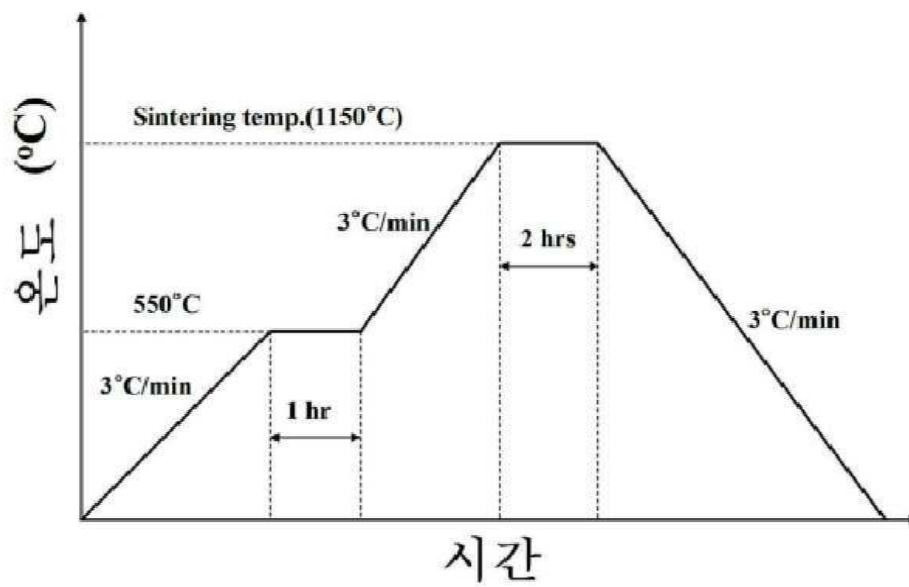
도면3



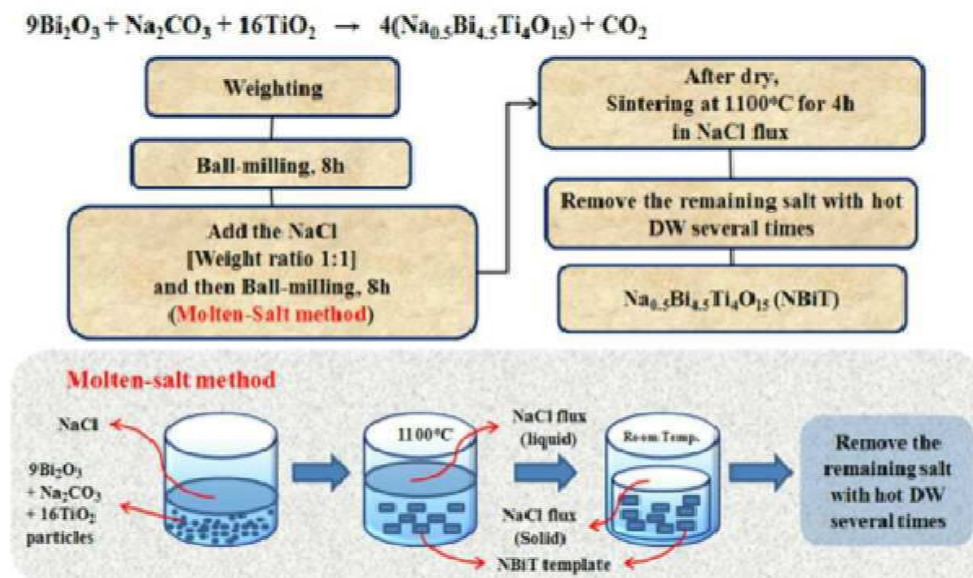
도면4



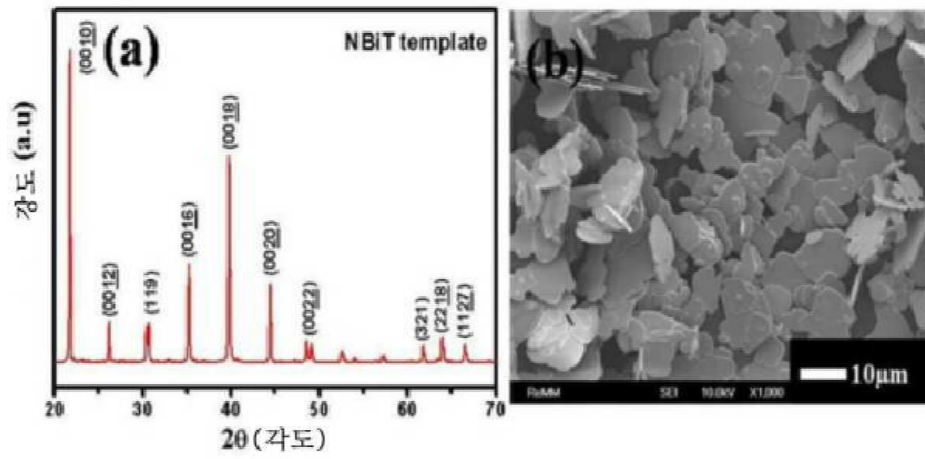
도면5



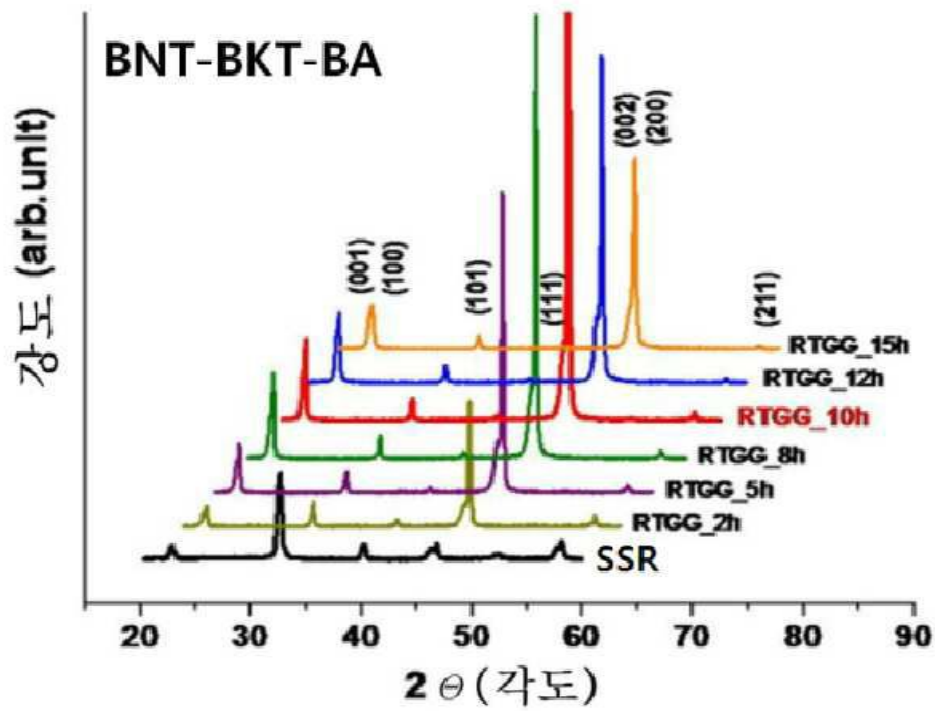
도면6



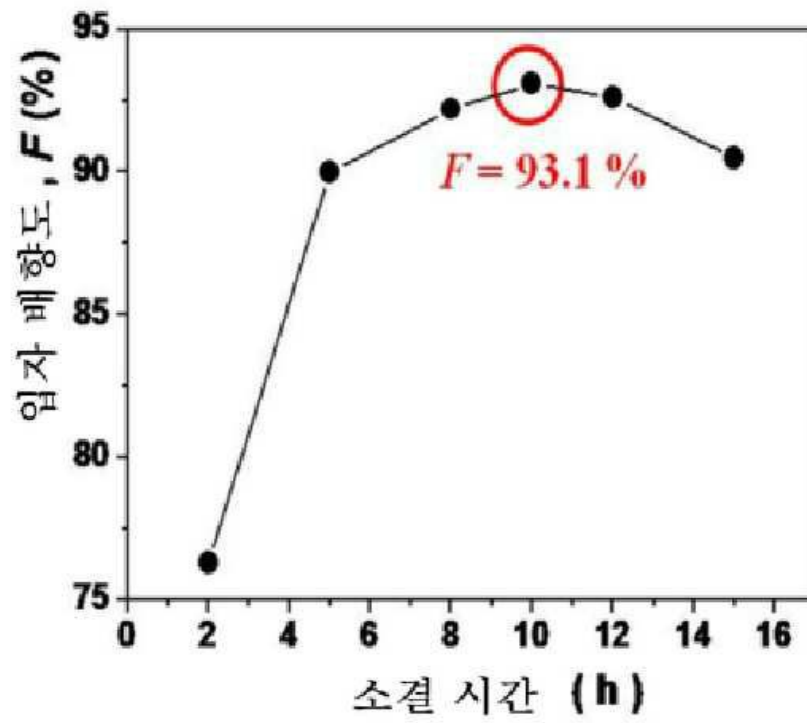
도면7



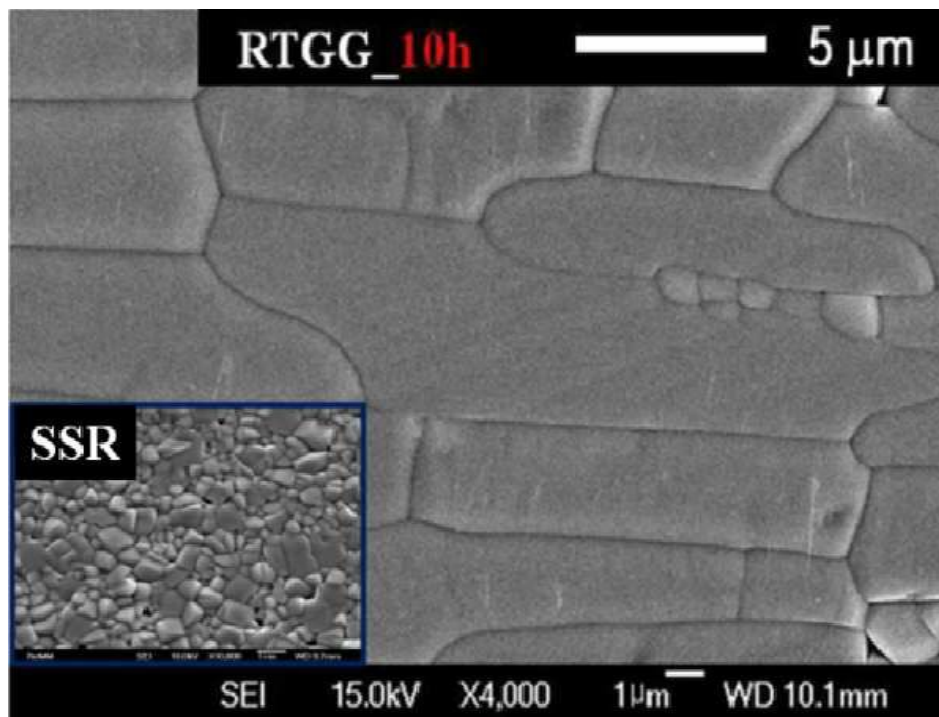
도면8



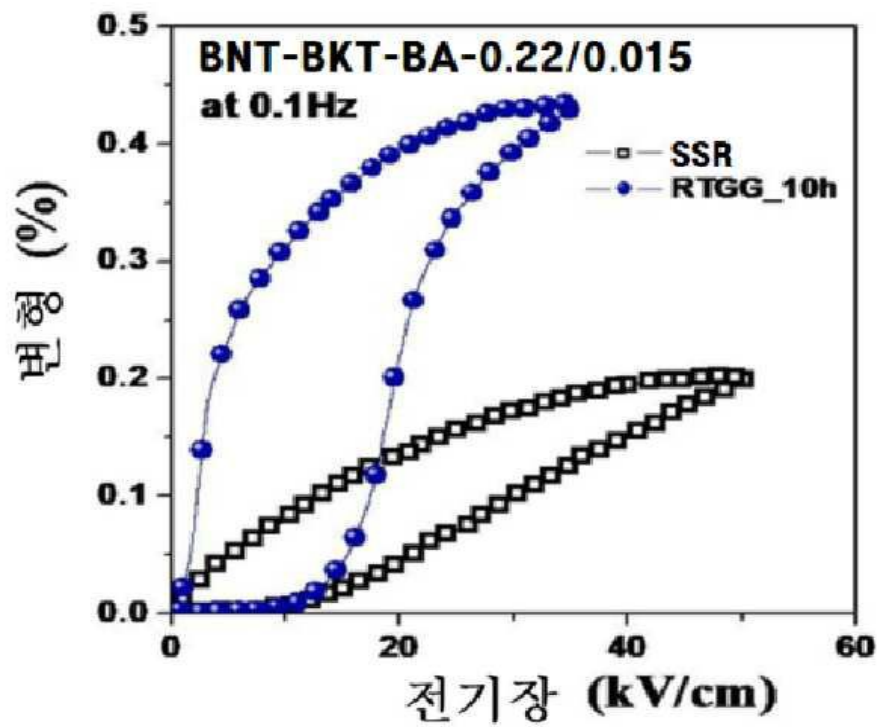
도면9



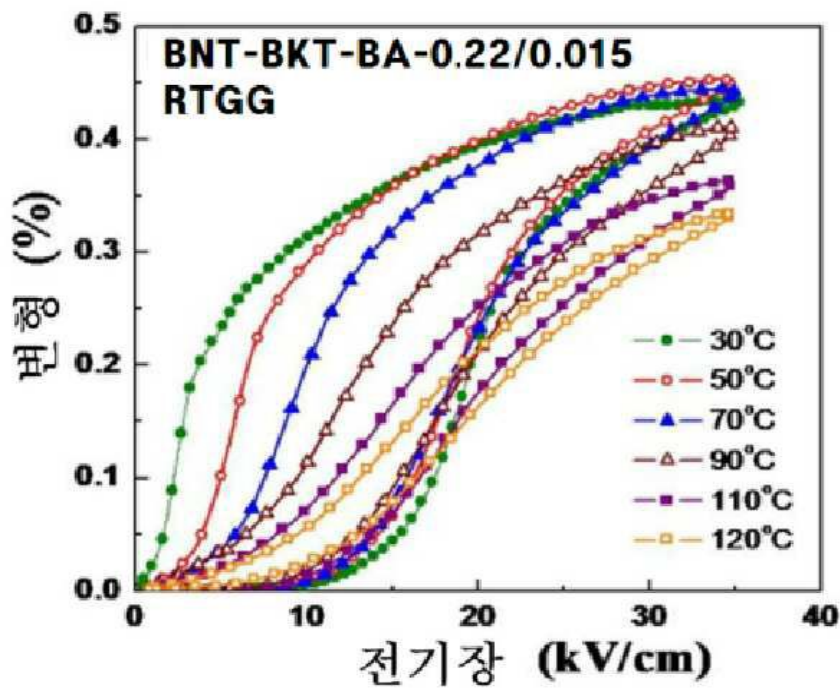
도면10



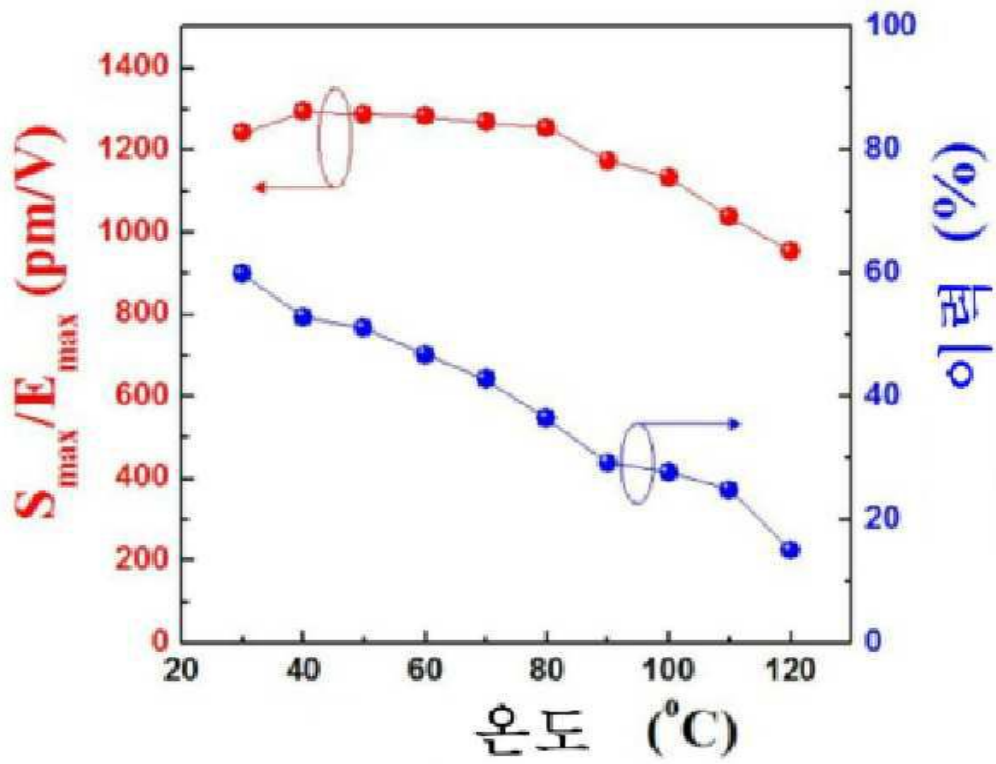
도면11



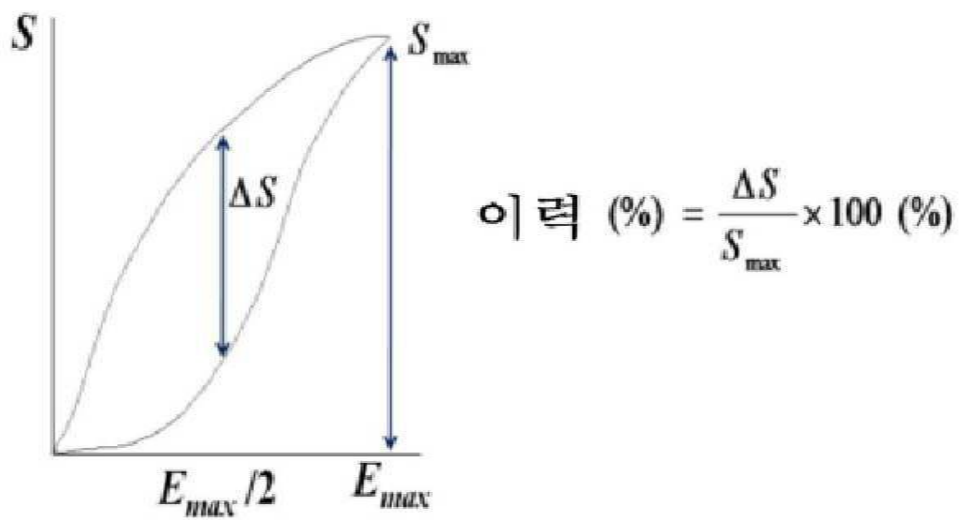
도면12



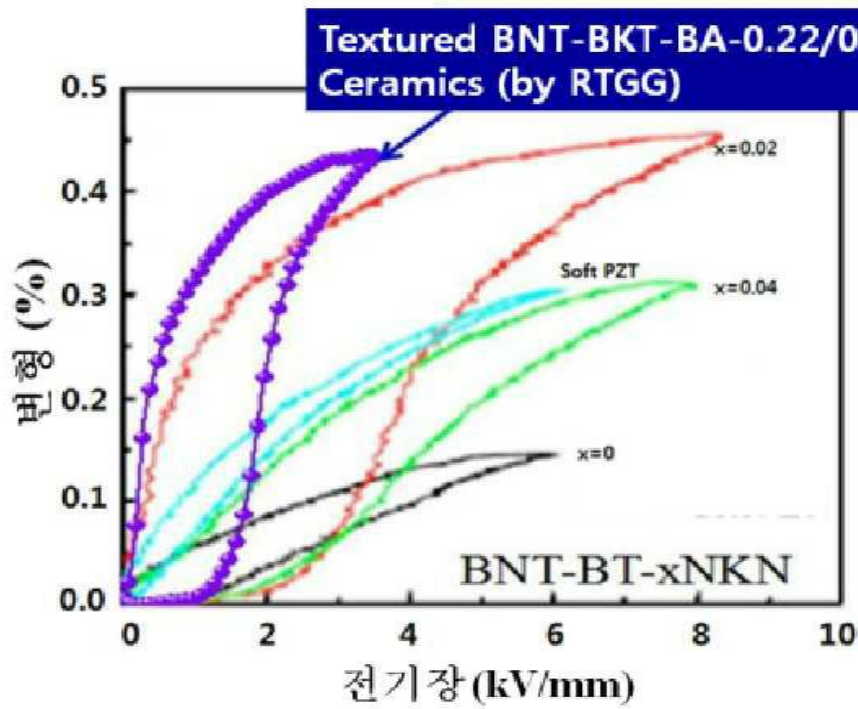
도면13



도면14



도면15



도면16

